

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月13日

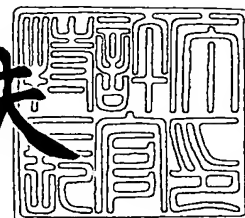
出願番号  
Application Number: 特願2003-068016  
[ST. 10/C]: [JP 2003-068016]

出願人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2004年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3001461

【書類名】 特許願

【整理番号】 2015450005

【提出日】 平成15年 3月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 61/46

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 長崎 純久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 長谷川 真也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 大竹 史郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 森岡 一裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中村 康一

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体結着用ガラス組成物およびこれを用いた蛍光ランプ

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とが含有された蛍光体結着用ガラス組成物であって、

$\text{SiO}_2$ が70mol%以下、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が30mol%以下、 $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ との合計が20mol%以上である、蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項2】  $\text{ZnO}$ をさらに含有し、 $\text{ZnO}$ が40mol%以下である、請求項1に記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項3】  $\text{Al}_2\text{O}_3$ をさらに含有し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10mol%以下である、請求項1に記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項4】  $\text{MgO}$ をさらに含有し、 $\text{MgO}$ が10mol%以下である、請求項1に記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項5】  $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ の群から選択される少なくとも一つをさらに含有し、

$\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ の合計が、5mol%以上60mol%以下である、請求項1に記載の蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項6】  $\text{SiO}_2$ が70mol%以下、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が30mol%以下、 $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ の合計が20mol%以上、

$\text{ZnO}$ が40mol%以下、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10mol%以下、 $\text{MgO}$ が10mol%以下、

$\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ の群から選択される少なくとも一つの合計が5mol%以上60mol%以下含有する、蛍光体結着用ガラス組成物。

【請求項7】 請求項1から6までの何れか一つに記載の蛍光体結着用ガラス組成物と酸硫化物蛍光体を含む蛍光体とを有した蛍光体層を有する、蛍光ランプ。

【請求項8】 前記酸硫化物蛍光体がユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体である、請求項7に記載の蛍光ランプ。

【請求項9】 前記蛍光ランプが環形蛍光ランプである、請求項7または8に

記載の蛍光ランプ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、蛍光体結着用ガラス組成物とこれを用いた蛍光ランプに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

蛍光ランプは、蛍光体膜を形成したガラスバルブ内での低圧水銀蒸気放電によって生じた紫外線を蛍光体膜において可視光や放射光に変換することにより光出力を放射するデバイスである。蛍光体膜の形成には、一般に蛍光体、蛍光体結着用ガラス組成物、及び増粘剤である高分子樹脂を、酢酸ブチルや水などの分散媒に分散させた蛍光体スラリーが用いられる。このスラリーをガラスバルブ内面に塗布・乾燥してスラリー成分中の分散媒を蒸発させ、さらにベーキングにより増粘剤を分解・燃焼させて除去することにより、蛍光体と蛍光体結着用ガラス組成物とから構成した蛍光膜を形成する。

【0 0 0 3】

蛍光体結着用ガラス組成物は、蛍光体の粒子どうしだけでなく、蛍光体の粒子とガラスバルブをも結着させる役割を有し、運搬による振動など実用上不可避な物理的衝撃による膜剥がれを防止している。一般に酢酸ブチルなどの有機溶剤を分散媒として用いる蛍光体スラリーでは、 $BaO \cdot CaO \cdot B_2O_3$ を基本組成とする硼酸塩が用いられている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0 0 0 4】

しかしながら、水を分散媒として用いた蛍光体スラリーでは、硼酸塩が溶解するため、他の組成の蛍光体結着用ガラス組成物が用いられる（例えば、特許文献 2 参照）。

【0 0 0 5】

蛍光膜に用いられる蛍光体は、三波長域発光形蛍光ランプにおいては、青色、緑色、赤色の 3 種類の蛍光体が用いられており、赤色蛍光体としては、ユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 ( $Y_2O_3 : Eu$ ) が一般にも用いられている。

しかし、この蛍光体を白色発光蛍光ランプに用いた場合、目立ち指数が最適ではない。（例えば、特許文献 3 参照）。

#### 【 0 0 0 6 】

目立ち指数  $M$  とは、光源の演色性に基づく明るさ感の指標であり、以下の式によって導かれる。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【数 1】

$$M = [G(S, 1000(lx)) / G(D_{65}, 1000(lx))]^{1.6} \times 100$$

#### 【 0 0 0 8 】

なお、（数 1）において、 $G(S, 1000(lx))$  は試料光源  $S$  および照度  $1000(lx)$  のもとでの 4 色試験色の色域面積を示し、 $G(D_{65}, 1000(lx))$  は基準光源  $D_{65}$  および基準照度  $1000(lx)$  のもとでの 4 色試験色の色域面積を示す。

#### 【 0 0 0 9 】

照明環境の明るさ感は、目立ち指数と照明する光源の光束との積で表される。すなわち、目立ち指数を改善することによって、光源の光束が同じであっても照明環境を明るく知覚させる効果が得られる。いっぽう、目立ち指数  $M$  が大きすぎても、視対象物が不自然な色に見えてしまう。すなわち、照明環境の明るさ感を高め、かつ色が不自然ではない目立ち指数の最適な範囲があり、その範囲は照明光の相関色温度によって異なる。

#### 【 0 0 1 0 】

一般に用いられている色温度  $7200\text{K}$ 、 $DUV = -3$  の 3 波長白色蛍光ランプの目立ち指数  $M$  は、 $100$  程度である。この色温度での目立ち指数は  $111.9$  以上  $139.9$  以下が最適であり、また、これ以外の相関色温度を有する市販の白色蛍光ランプにおいても、目立ち指数は最適な範囲を下回っている。

#### 【 0 0 1 1 】

目立ち指数を改善する方法として、赤色蛍光体を最大発光ピークが  $611\text{nm}$  のユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体 ( $Y_2O_3:Eu$ ) から、 $62$

5 nm以上に最大発光ピークを有する深赤色蛍光体に代えることが有効である。その中でも、ユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体 ( $Y_2O_2S:Eu$ ) は、626 nmに最大発光ピークを有し、かつ、たとえばマンガン付活ゲルマン酸蛍光体など他の実用化されている深赤色蛍光体と比べて発光効率が高いことから、これを赤色蛍光体として用いることで、最適な目立ち指数を有する蛍光ランプを提供することができる。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特公昭37-515号公報

##### 【特許文献2】

特公平08-190896号公報

##### 【特許文献3】

特許第3040719号明細書

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

蛍光ランプの製造工程においては、蛍光ランプに一般に用いられているソーダガラスの軟化点以上の温度 (700℃以上) が必要な封止、接合、および管曲げなどの熱工程が含まれる。このような熱工程では、蛍光体の酸化によって蛍光体自身の発光特性が低下するため、ガラス管内に窒素などの不活性ガスを封入することで蛍光体の酸化による特性低下を防いでいる。

#### 【0014】

しかしながら、ユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体 ( $Y_2O_2S:Eu$ ) のような酸硫化物蛍光体と  $BaO \cdot CaO \cdot B_2O_3$  を組成とする硼酸塩系の蛍光体結着用ガラス組成物とを含んだ蛍光体層は、700℃以上の不活性ガス雰囲気中において着色することに本発明者は気づいた。さらに、この着色は、本来無色である硼酸塩系の蛍光体結着用ガラス組成物と酸硫化物蛍光体とが化学反応し着色したものであることがわかった。この着色は蛍光体層全体の発光効率を低下させる。すなわち、酸硫化物蛍光体を使用することで目立ち指数を最適値にできる一方で初期全光束が低下するため、照明環境を明るく知覚させる効果が実質

的には得られないという課題が明らかになった。

#### 【0015】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体 ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ) をはじめとする酸硫化物蛍光体を用いた蛍光ランプ製造工程において蛍光膜の発光特性劣化を生じない蛍光体結着用ガラス組成物を提供するとともに、その蛍光体結着用ガラス組成物とユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体を用いることによって目立ち指数を向上させ照明環境を明るく知覚させる効果が得られる蛍光ランプを提供することにある。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物は、 $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とが含有された蛍光体結着用ガラス組成物であって、 $\text{SiO}_2$ が70mol%以下、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が30mol%以下、 $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ との合計が20mol%以上である。

#### 【0017】

$\text{ZnO}$ をさらに含有し、 $\text{ZnO}$ が40mol%以下であることが好ましい。

#### 【0018】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ をさらに含有し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10mol%以下であることが好ましい。

#### 【0019】

$\text{MgO}$ をさらに含有し、 $\text{MgO}$ が10mol%以下であることが好ましい。

#### 【0020】

$\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ の群から選択される少なくとも一つをさらに含有し、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ の合計が、5mol%以上60mol%以下であることが好ましい。

#### 【0021】

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物は、 $\text{SiO}_2$ が70mol%以下、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が30mol%以下、 $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ の合計が20mol%以上、 $\text{ZnO}$ が40mol%以下、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が10mol%以下、 $\text{MgO}$ が10mol%以下、 $\text{C}$



a O, S r O, B a O の群から選択される少なくとも一つの合計が 5 m o l % 以上 6 0 m o l % 以下含有する。

#### 【 0 0 2 2 】

また、好適な実施形態である蛍光ランプは、上記の何れか一つの蛍光体結着用ガラス組成物と酸硫化物蛍光体を含む蛍光体とを有した蛍光体層を有する。

#### 【 0 0 2 3 】

また、好適な実施形態において、前記酸硫化物蛍光体はユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体である。

#### 【 0 0 2 4 】

また、好適な実施形態において、前記蛍光ランプが環形蛍光ランプである。

#### 【 0 0 2 5 】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物は、S i O<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とが含有された蛍光体結着用ガラス組成物であって、S i O<sub>2</sub>が 7 0 m o l % 以下、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が 3 0 m o l % 以下、S i O<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計が 2 0 m o l % 以上である。これにより、蛍光体との反応による蛍光体結着用ガラス組成物の変色を抑制できる。

#### 【 0 0 2 6 】

一般に、蛍光ランプの製造工程には、およそ 4 0 0 ℃ から 5 5 0 ℃ の温度を必要とするベーキングのほか、蛍光ランプに一般に用いられているソーダガラスの軟化点以上の温度（7 0 0 ℃ 以上）が必要な封止、接合、および管曲げなどの熱工程がある。蛍光体結着用ガラス組成物のガラス転移点が 5 5 0 ℃ 未満であると、ベーキング工程において軟化するため、増粘剤を完全に分解・燃焼して除去することができず、蛍光ランプの光束や光束維持率に悪影響を及ぼす。一方、蛍光体結着用ガラス組成物のガラス転移点が 7 0 0 ℃ 以上であると、管曲げなどのガラス加工工程においても軟化しないため、蛍光体の粒子どうし、また蛍光体の粒子とガラスバルブとを結着する効果がなく、蛍光膜の剥離が生じる。

#### 【 0 0 2 7 】

これらのことから、本発明の蛍光体結着用ガラス組成物のガラス転移点は 5 5 0 ~ 7 0 0 ℃ の温度範囲にあることが好ましい。このような温度範囲のガラス転

移点を有しながら、安定な非晶質となる蛍光体結着用ガラス組成物として、蛍光体結着用ガラス組成物は  $\text{SiO}_2$  が 7 0 m o l % 以下、 $\text{B}_2\text{O}_3$  が 3 0 m o l % 以下、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  の合計が 2 0 m o l % 以上、 $\text{ZnO}$  が 4 0 m o l % 以下、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 1 0 m o l % 以下、 $\text{MgO}$  が 1 0 m o l % 以下、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  の群から選択される少なくとも一つの合計が 5 m o l % 以上 6 0 m o l % 以下含有することがより好ましい。なお、ガラス組成範囲を上記のように限定する理由については、実施例において詳細に説明する。

#### 【 0 0 2 8 】

また、高温の不活性ガス中で生じる酸硫化物蛍光体と蛍光体結着用ガラス組成物との混合物の変色は、蛍光体成分が蛍光体結着用ガラス組成物への固溶反応によって生じる。一般に酸硫化物蛍光体は、蛍光ランプに用いられる酸化物蛍光体と比較して熱分解温度が低いので、酸硫化物蛍光体のほうが酸化物蛍光体よりも構成成分の蛍光体結着用ガラス組成物への固溶反応が生じやすい。発明者は様々な種類の低融点ガラスの試作・評価実験をもとに、前記固溶反応によるガラス組成物の着色が生じない組成を見出した。このため、本発明の蛍光体結着用ガラス組成物の組成は、蛍光体として酸硫化物蛍光体を使用する場合に特に有効である。更に酸硫化物が、特に、ユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体である場合には、蛍光体結着用ガラス組成物の変色を防止した蛍光ランプの光束改善と同時に、目立ち指数を改善した照明光が期待できる。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明のガラス組成物の組成範囲は、以下の 3 項目（安定性、ガラス転移点、変色試験）より判定を行なった。

#### 【 0 0 3 0 】

1. （安定性） 本発明の蛍光体結着用ガラス組成物を作製するには、原料となる酸化物や 1 0 0 0 °C 以上の熱処理によって酸化物となる炭酸塩、蓚酸塩、水酸化物等为目标の組成となるような化学量論比で混合し、それらを白金坩堝等の耐熱性容器に入れて、原料が十分に熔融する温度（通常は、1 0 0 0 ~ 1 5 0 0 °C）で加熱熔融させた後、ツインローラー等を用いて急冷する。この際、ガラス状態（非晶質）が安定な組成であれば、完全に透明な組成物が得られるが、ガ

ラス状態が不安定な組成であれば、一部、失透した組成物が得られる。全くガラス化しない組成では、完全に失透し、結晶化した組成物が得られる。（表 1）から（表 8）においては、安定性として、完全な非晶質のものを「○」、一部失透したものを「△」、全くガラス化しなかったものを「×」で表記してある。

### 【0 0 3 1】

（ガラス転移点） ガラス組成物のガラス転移点（ $T_g$ ）の測定は、ガラス組成物試料を、アルミナを参照試料として、昇温速度毎分 1 0 . 0 °C の示差熱分析法を用いて行なった。すでに述べたとおり、蛍光体ランプの製造工程上、蛍光体結着用ガラス組成物のガラス転移点は 5 5 0 ~ 7 0 0 °C が好ましい。

### 【0 0 3 2】

（変色試験） ガラス組成物の変色試験として、ユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体に対して蛍光体結着用ガラス組成物を重量割合で 5 % 混合し、窒素雰囲気下で 8 0 0 °C、5 分間加熱したものの 2 5 4 n m 紫外線励起による輝度測定を行なった。変色試験結果の値は、参照試料としてガラス組成物の代わりにアルミナを混合し、同処理を行なったものの輝度を 1 0 0 とした場合の相対輝度値である。蛍光体結着用ガラス組成物の変色度合いが大きいほど、蛍光体の発光が蛍光体結着用ガラス組成物に吸収されるため、上記の値は小さくなる。なお、9 0 以上であれば、蛍光ランプの光束低下を防ぐ効果があると判定した。

### 【0 0 3 3】

#### （実施形態 1）

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物における  $B_2O_3$  含有量の効果について以下に説明する。（表 1）に蛍光体結着用ガラス組成物の実施例 1 ~ 5 および比較例 1、2 の組成および評価結果を示す。

### 【0 0 3 4】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
SiO <sub>2</sub>	30.0	29.6	27.0	24.0	21.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.0	10.0	20.0	30.0
ZnO	20.0	19.8	18.0	16.0	14.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	5.0	4.5	4.0	3.5
CaO	20.0	19.8	18.0	16.0	14.0
BaO	25.0	24.8	22.5	20.0	17.5
安定性	○	○	○	○	○
Tg (℃)	683	667	605	569	574
変色試験	96	97	97	94	90

	比較例 1	比較例 2
SiO <sub>2</sub>	18.0	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.0	61.5
ZnO	12.0	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	—
CaO	12.0	11.6
BaO	15.0	26.9
安定性	○	○
Tg (℃)	561	597
変色試験	80	64

## 【0035】

なお、蛍光体結着用ガラス組成物は、モル百分率で、SiO<sub>2</sub>が30%、ZnOが20%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5%、CaOが20%、BaOが25%となるように、出発原料としてSiO<sub>2</sub>、ZnO、Al(OH)<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>をそれぞれ秤量し、乳鉢で十分混合した後、白金坩堝に入れ、1500℃で80分間加熱熔融させ、ツインローラーに流し出すことで急冷した。得られた組成物は、完全に非晶質のガラスであった。これを乳鉢での粗粉碎、ボールミルでの粉碎、及び篩い分けにより約1μm程度の粒径とした。

## 【0036】

上記の操作で得られた実施例1のガラス転移点は683℃であり、蛍光ランプに用いるガラス組成物として適切な温度範囲内である。また変色試験の数値は96であり、蛍光ランプの光束低下を十分に防ぐことができる。

## 【0037】

以下、後述の実施例及び比較例のガラス組成物の作製方法は、上記と同様にして行った。すなわち、所望の組成となるように酸化物、水酸化物、炭酸塩の各原料を秤量、混合し、1000～1500℃で熔融後、急冷することによりガラス組成物を作製し、粉碎、篩い分けした。なお、本発明における蛍光体結着用ガラス組成物の作製方法は上記の方法に限るものではない。例えば、共沈法やゾルー

ゲル法などの湿式法を用いても所望の組成物を得ることができる。

### 【0038】

(表1) から明らかなように、実施例2～5のガラス転移点は、いずれも蛍光ランプの製造工程上適切な温度範囲にあり、また変色試験の値も90を超えており、蛍光体結着用ガラス組成物として有効である。

### 【0039】

比較例2は、一般に蛍光ランプに用いられている $BaO \cdot CaO \cdot B_2O_3$ ガラス組成物である。比較例1および比較例2のガラス転移点は、それぞれ561℃と597℃であり、どちらも蛍光ランプに用いるガラス組成物として適切な温度範囲内にある。しかしながら、比較例1および比較例2の変色試験の数値はそれぞれ80及び64であった。すなわち、酸硫化合物蛍光体を使用した蛍光ランプの蛍光体結着用ガラス組成物として比較例1あるいは比較例2を用いた場合、蛍光体膜に変色が生じ、蛍光ランプの光束が低下する。

### 【0040】

従来から蛍光体結着用ガラス組成物としては、ランプ製造における熱処理工程でガラスを十分軟化させるために、低融点化の効果を有する $B_2O_3$ を多量に含有する組成が選択されてきた。しかしながら、実施例1～5と、比較例1および比較例2とを比べると、蛍光ランプ製造工程におけるガラス組成物の変色を押さえるためには含有する $B_2O_3$ のモル百分率を30%以下とする必要があるといえる。

### 【0041】

(実施形態2)

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物における $SiO_2$ 含有量の効果について以下に説明する。(表2) に蛍光体結着用ガラス組成物の実施例6～10および比較例3の組成および評価結果を示す。

### 【0042】

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3
SiO <sub>2</sub>	—	10.0	30.0	48.0	70.0	75.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.0	20.0	10.0	10.0	—	—
ZnO	30.0	30.0	21.0	16.0	5.0	5.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	5.0	5.0	—	5.0	—
CaO	15.0	15.0	12.0	16.0	5.0	10.0
SrO	—	—	—	—	5.0	—
BaO	20.0	20.0	22.0	10.0	10.0	10.0
安定性	○	○	○	○	○	○
T <sub>g</sub> (℃)	556	593	618	685	700	739
変色試験	91	95	97	98	97	98

## 【0043】

(表 2) から明らかなように、実施例 6～10 のガラス転移点は、どれも蛍光ランプ製造工程における適切な温度範囲にあり、また変色試験の値も 90 を超えており、蛍光体結着用ガラス組成物として有効である。

## 【0044】

比較例 3 のガラス転移点は 739℃であり、管曲げなどのガラス加工工程においても軟化せず、蛍光体結着用ガラス組成物として有効ではない。

## 【0045】

SiO<sub>2</sub>はガラス形成酸化物であり、安定なガラス組成を得るためには含有することがより好ましい成分であるが、ガラス転移点や軟化点などの熱的物性温度を上昇させる働きがあるため、これを抑制するためには含有量を制限することが好ましい。実施例 6～10 と、比較例 3 とを比べると、ガラス転移点が蛍光ランプの製造工程上適切な温度範囲にあるためには、ガラス組成物中に含有される SiO<sub>2</sub>は、70%以下とする必要があるといえる。

## 【0046】

## (実施形態 3)

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物における SiO<sub>2</sub>と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計含有量の効果について以下に説明する。(表 3) に蛍光体結着用ガラス組成物の実施例 1～14 および比較例 4、5 の組成および評価結果を示す。

## 【0047】

【表 3】

	比較例 4	比較例 5	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
SiO <sub>2</sub>	10.0	16.0	17.5	15.0	20.0	45.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	2.0	2.5	10.0	10.0	25.0
ZnO	25.0	20.0	30.0	30.0	20.0	5.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0
CaO	25.0	25.0	22.5	15.0	20.0	10.0
BaO	25.0	32.0	22.5	20.0	25.0	10.0
安定性	×	×	△	○	○	○
Tg (℃)	—	—	655	607	646	623
変色試験	—	—	97	98	97	93

## 【0048】

(表 3) から明らかなように、実施例 11～14 のガラス転移点は、どれも蛍光ランプの製造工程上適切な温度範囲にあり、また変色試験の値も 90 を超えており、蛍光体結着用ガラス組成物として有効である。

## 【0049】

比較例 4 および比較例 5 いずれの組成も急冷後、失透し結晶状態となった。結晶状態では軟化がほとんど起こらないため、比較例 4 あるいは比較例 5 を蛍光体結着用ガラス組成物として用いると蛍光ランプにおいて蛍光膜の剥離が生じる可能性がある。

## 【0050】

したがって、ガラス組成物が失透したり、結晶化したりしないようにするためには、SiO<sub>2</sub> または B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のいずれか少なくとも一方を必須成分として含むことが好ましい。実施例 11～14 と、比較例 4 及び比較例 5 とを比べると、安定に非晶質のガラス組成物を得るためには、ガラス組成物中に含有される SiO<sub>2</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の合計が 20% 以上である必要があり、より好ましくは 25% 以上がよいといえる。

## 【0051】

(実施形態 4)

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物における ZnO 含有量の効果について以下に説明する。(表 4) に蛍光体結着用ガラス組成物の実施例 15～18 および比較例 6 の組成および評価結果を示す。

## 【0052】

【表 4】

	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 6
SiO <sub>2</sub>	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
ZnO	—	15.0	30.0	40.0	45.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
CaO	21.0	21.0	12.7	8.2	6.0
SrO	15.0	—	—	—	—
BaO	22.5	22.5	15.8	10.3	7.5
安定性	○	○	○	△	×
T <sub>g</sub> (℃)	650	653	636	627	—
変色試験	96	97	97	96	—

## 【0053】

表 4 から明らかなように、実施例 15～18 のガラス転移点は、いずれも蛍光ランプの製造工程上適切な温度範囲にあり、また変色試験の値も 90 を超えており、蛍光体結着用ガラス組成物として有効である。

## 【0054】

比較例 6 は、急冷後、完全に失透し結晶状態となった。結晶状態では軟化がほとんど起こらないため、比較例 6 を蛍光体結着用ガラス組成物として用いた蛍光ランプにおいて蛍光膜の剥離が生じる可能性がある。

## 【0055】

ZnO は、ガラスの低融点化に寄与し、安定な低融点ガラスを得るには含有させることが好ましいが、含有量が多くなり過ぎると安定な非晶質が得られない。実施例 15～18 と、比較例 6 とを比べると、安定に非晶質のガラス組成物を得るためには、ガラス組成物中に含有される ZnO 量は 40 % 以下である必要があり、より好ましくは、30 % 以下がよいといえる。

## 【0056】

(実施形態 5)

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の効果について以下に説明する。(表 5) に蛍光体結着用ガラス組成物の実施例 19～22 および比較例 7 の組成および評価結果を示す。

## 【0057】



【表 5】

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 7
SiO <sub>2</sub>	25.0	24.0	23.0	23.5	25.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.8	20.0	19.2	18.3	10.0
ZnO	16.7	16.0	15.3	15.0	10.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	4.0	8.0	10.0	20.0
CaO	16.7	16.0	15.3	15.0	15.0
BaO	20.8	20.0	19.2	18.2	20.0
安定性	○	○	○	△	×
Tg (℃)	633	619	621	619	—
変色試験	94	94	93	94	—

## 【0058】

(表 5) から明らかなように、実施例 19～22 のガラス転移点は、どれも蛍光ランプの製造工程上適切な温度範囲にあり、また変色試験の値も 90 を超えており、蛍光体結着用ガラス組成物として有効である。

## 【0059】

比較例 7 は急冷後、完全に失透し結晶状態となった。結晶状態では軟化がほとんど起こらないため、比較例 7 を蛍光体結着用ガラス組成物として用いた蛍光ランプにおいて蛍光膜の剥離が生じる可能性がある。

## 【0060】

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、ガラス化を促進させる効果があり、含有することが好ましいが、少量に抑制しないと安定なガラス化を妨げてしまう。実施例 19～22 と、比較例 7 とを比べると、安定に非晶質のガラス組成物を得るためには、ガラス組成物中に含有される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量は 10 % 以下である必要があり、より好ましくは、8 % 以下がよいといえる。

## 【0061】

## (実施形態 6)

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物における MgO 含有量の効果について以下に説明する。(表 6) に蛍光体結着用ガラス組成物の実施例 23～25 および比較例 8 の組成および評価結果を示す。

## 【0062】

【表 6】

	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	比較例 8
S i O <sub>2</sub>	6 5 . 0	6 8 . 1	6 3 . 0	6 0 . 0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 . 2	8 . 6	1 0 . 0	1 0 . 0
Z n O	1 2 . 1	3 . 1	3 . 4	3 . 5
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 . 5	6 . 7	6 . 4	6 . 5
M g O	—	7 . 0	1 0 . 0	1 2 . 0
C a O	3 . 8	3 . 5	7 . 2	4 . 0
B a O	5 . 4	3 . 0	—	4 . 0
安定性	○	○	△	×
T <sub>g</sub> (℃)	6 7 7	6 6 5	6 7 5	—
変色試験	9 7	9 7	9 6	—

## 【0 0 6 3】

(表 6) から明らかなように、実施例 2 3 ～ 2 5 のガラス転移点は、いずれも蛍光ランプの製造工程上適切な温度範囲にあり、また変色試験の値も 9 0 を超えており、蛍光体結着用ガラス組成物として有効である。

## 【0 0 6 4】

比較例 8 は、急冷後、完全に失透し結晶状態となった。結晶状態では軟化がほとんど起こらないため、比較例 8 を蛍光体結着用ガラス組成物として用いた蛍光ランプにおいて蛍光膜の剥離が生じる可能性がある。

## 【0 0 6 5】

M g O は、S i O<sub>2</sub> や B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> を含むガラス組成においてガラス化を助ける働きがあるが、少量に抑制しないと失透の原因となる。実施例 2 3 ～ 2 5 と、比較例 8 とを比べると安定に非晶質のガラス組成物を得るためには、ガラス組成物中に含有される M g O 量は 1 0 % 以下である必要があり、より好ましくは、7 % 以下がよいといえる。

## 【0 0 6 6】

(実施形態 7)

本発明の蛍光体結着用ガラス組成物における C a O、S r O、B a O 含有量の効果について以下に説明する。(表 7) および (表 8) に蛍光体結着用ガラス組成物の実施例 2 6 ～ 4 3 および比較例 9 ～ 2 0 の組成および評価結果を示す。

## 【0 0 6 7】

【表 7】

	実施例 25	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
SiO <sub>2</sub>	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
ZnO	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
CaO	5.0	—	—	4.0	3.0	—
SrO	—	5.0	—	1.0	—	2.0
BaO	—	—	5.0	—	2.0	3.0
安定性	○	○	○	○	○	○
Tg (℃)	613	598	608	610	611	604
変色試験	95	94	96	95	96	96

	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37
SiO <sub>2</sub>	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
ZnO	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
CaO	30.0	—	—	17.0	20.0	—
SrO	—	30.0	—	13.0	—	20.0
BaO	—	—	30.0	—	10.0	10.0
安定性	○	○	○	○	○	○
Tg (℃)	655	608	625	638	647	635
変色試験	97	96	96	97	96	97

	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43
SiO <sub>2</sub>	20.0	28.0	30.0	30.0	30.0	30.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	5.00	10.0	10.0	10.0	10.0
ZnO	—	7.0	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
CaO	60.0	—	—	30.0	20.0	—
SrO	—	60.0	—	30.0	—	20.0
BaO	—	—	60.0	—	40.0	40.0
安定性	○	○	○	○	○	○
Tg	681	559	661	629	680	620
変色試験	95	96	97	97	96	97

【0068】

【表 8】

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
SiO <sub>2</sub>	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2
ZnO	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3	30.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
CaO	4.0	—	—	3.0	2.0	—
SrO	—	4.0	—	1.0	—	2.0
BaO	—	—	4.0	—	2.0	2.0
安定性	×	×	×	×	×	×
T <sub>g</sub> (°C)	—	—	—	—	—	—
変色試験	—	—	—	—	—	—

	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20
SiO <sub>2</sub>	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3	26.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
ZnO	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
CaO	65.0	—	—	35.0	25.0	—
SrO	—	65.0	—	30.0	—	20.0
BaO	—	—	65.0	—	40.0	45.0
安定性	×	×	×	×	×	×
T <sub>g</sub>	—	—	—	—	—	—
変色試験	—	—	—	—	—	—

## 【0069】

(表 7) から明らかなように、実施例 26～43 のガラス転移点は、いずれも蛍光ランプの製造工程上適切な温度範囲にあり、また変色試験の値も 90 を超えており、蛍光体結着用ガラス組成物として有効である。

## 【0070】

また、(表 8) から明らかなように、比較例 9～20 のいずれの組成においても急冷後、完全に失透し結晶状態となった。結晶状態では軟化がほとんど起こらないため、比較例 9～20 を蛍光体結着用ガラス組成物として用いた蛍光ランプにおいて蛍光膜の剥離が生じる可能性がある。

## 【0071】

CaO、SrO、BaO は、SiO<sub>2</sub> や B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むガラス組成においてガラス化を助ける効果があり、さらに SrO、BaO は低融点化を助ける働きを有しているため、いずれか少なくとも一種を必須成分として含有することが好ましい。しかしながら、これらの含有量が過剰になると安定な非晶質が得られなくなる。実施例 26～43 と、比較例 9～20 とを比べると、安定に非晶質のガラス組成物を得るためには、ガラス組成物中に、CaO、SrO、BaO の群から選択される少なくとも一つの合計が 5 mol % 以上 60 mol % 以下含有する必要が

ある。

【0072】

(実施形態 8)

本発明におけるガラス組成物と赤色蛍光体としてユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体を用いた蛍光ランプの実施の形態について以下に説明する。

【0073】

ユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体とユーロピウム付活アルミン酸バリウム・マグネシウム蛍光体（以下、青色蛍光体）と、セリウム・テルビウム共付活りん酸ランタン蛍光体（以下、緑色蛍光体）と、実施例 1 の蛍光体結着用ガラス組成物を蛍光体の総重量に対して 3% 含むスラリーをソーダガラス管に塗布し、乾燥およびベーキングによって蛍光体層を形成した後に、窒素をガラス管内に封入した状態で加熱して前記ガラス管を屈曲させることにより、色温度 7200 K、 $DUV = -3$  の 30 W 環形蛍光ランプ A（以下、蛍光ランプ A）を作製した。

【0074】

同様にして、ユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体とそれぞれ実施例 2～5 のガラス組成物を用いて、それぞれ 30 W 環形蛍光ランプ B～E（以下、蛍光ランプ B～E）を作製した。

【0075】

また、ユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体と比較例 1 および 2 のガラス組成物を用いて、30 W 環形蛍光ランプ F および G（以下、蛍光ランプ F および G）を作製した。

【0076】

また、赤色蛍光体としてユーロピウム付活イットリウム酸硫化物蛍光体の代わりに、一般に蛍光ランプに用いられているユーロピウム付活イットリウム酸化物蛍光体を用い、蛍光体結着用ガラス組成物としては、比較例 2 に示すような、一般に用いられている  $BaO \cdot CaO \cdot B_2O_3$  ガラス組成物を用いて 30 W 環形蛍光ランプ H（以下、蛍光ランプ H）を作製した。

【0077】

蛍光ランプA～Hの初期点灯時の全光束および目立ち指数を（表9）に示す。  
 なお、全光束は、蛍光ランプHを基準とした相対値で表している。

【0078】

【表9】

	全光束（％）	目立ち指数
蛍光ランプA	92	120
蛍光ランプB	92	119
蛍光ランプC	91	119
蛍光ランプD	90	120
蛍光ランプE	88	119
蛍光ランプF	83	120
蛍光ランプG	78	120
蛍光ランプH	100	100

【0079】

また、蛍光ランプA～Gに用いられているガラス組成物の $B_2O_3$ 含有量とそれぞれの蛍光ランプの初期全光束との関係を図1に示す。

【0080】

（表9）および図1から、蛍光ランプA～Hの初期全光束は、ガラス組成物中の $B_2O_3$ 含有量に依存しており、 $B_2O_3$ 含有量が多いほど全光束が低下している。これは実施形態1で述べた本発明の効果により、ランプ製造工程におけるガラス組成物の変色が抑制できたためである。さらに、蛍光ランプA～Gの目立ち指数は、蛍光ランプHに対して約1.2倍である。

【0081】

蛍光ランプA～Gは、蛍光ランプHと比較すると、それぞれの赤色蛍光体の発光波長が異なるため、初期全光束は低い。しかしながら、照明光源下での有彩色物体群から受ける明るさ感は、目立ち指数と全光束との積に比例する。すなわち蛍光ランプHに比べ、蛍光ランプA～Eのように目立ち指数の比が約1.2であり、しかも全光束の比が0.85より大きい場合には、明るさ感は約1.05倍以上、さらに全光束が0.90より大きい場合には、明るさ感は約1.10倍以上となり有彩色物体群から受ける明るさ感の向上が実感できる。しかしながら、蛍光ランプFおよびGのように目立ち指数の比が大きくても全光束の比が0.85より小さい場合には、明るさ感は蛍光ランプHよりもかえって小さくなり、有彩色物体群から受ける明るさ感の向上は期待できない。すなわち、酸硫化物であ

る赤色蛍光体を用いて、従来の蛍光ランプよりも高い明るさ感を期待できる三波長域発光形の環形蛍光ランプを構成するには、本発明は必須の技術である。

#### 【0 0 8 2】

本発明の蛍光ランプの形状については、ガラス管を屈曲させる工程を有する環形に限らず、直管形、U形、W形などのバルブにも適用でき、いずれの場合もソーダガラスの軟化点を超える熱負荷による酸硫化物蛍光体の発光効率低下を抑制できる。また、他の色温度およびD U Vの蛍光ランプにおいても、酸硫化物蛍光体を使用することから同様の目立ち指数改善の効果が期待でき、かつS i O<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とが含有された蛍光体結着用ガラス組成物であって、S i O<sub>2</sub>が7 0 m o l %以下、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が3 0 m o l %以下、S i O<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計が2 0 m o l %以上の蛍光体結着用ガラス組成物を用いることにより蛍光ランプ製造工程における蛍光膜の発光特性劣化を抑制する効果が期待できるため実用的な全光束が得られる。

#### 【0 0 8 3】

また、他の青色蛍光体および緑色蛍光体との組合せによっても同様の目立ち指数の改善およびランプ製造工程における蛍光膜の劣化抑制効果が得られる。例えば、青色蛍光体としてユーロピウム付活ハロリン酸バリウム・カルシウム・ストロンチウム・マグネシウム蛍光体、緑色蛍光体としてセリウム・テルビウム付活アルミン酸マグネシウム蛍光体などを使用することができる。

#### 【0 0 8 4】

また、本実施形態における複数の蛍光体の組合せに限らず、本発明の蛍光体結着用ガラス組成物を含む蛍光ランプであれば、製造工程における蛍光体膜の劣化を抑制し、蛍光ランプの初期全光束を改善できる。

#### 【0 0 8 5】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明の蛍光体結着用ガラス組成物は、S i O<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とが含有された蛍光体結着用ガラス組成物であって、S i O<sub>2</sub>が7 0 m o l %以下、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が3 0 m o l %以下、S i O<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計が2 0 m o l %以上とすることによって、ランプ製造工程における蛍光体結着用ガラス組成物の変色を抑

制し、蛍光ランプの初期光束を改善する効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

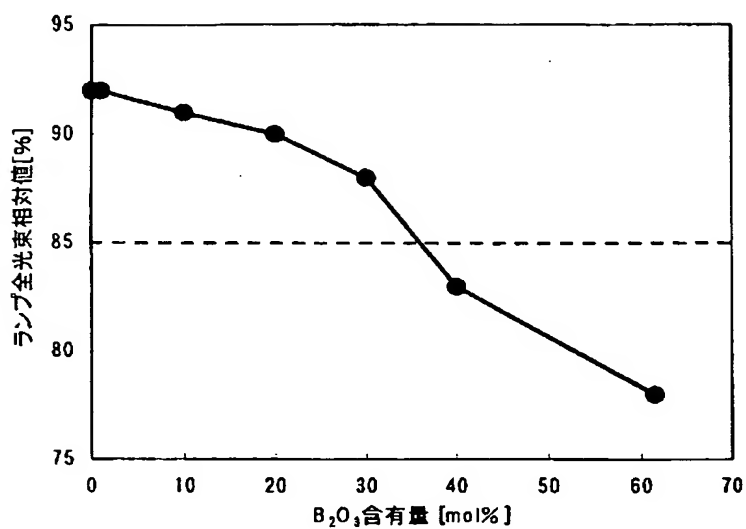
【図 1】

蛍光体結着用ガラス組成物中の  $B_2O_3$  含有量と蛍光ランプの初期全光束との関係を示す図



【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ランプ製造工程における蛍光膜の変色およびそれに伴う蛍光ランプの初期全光束の低下を抑制することができる蛍光体結着用ガラス組成物を提供する。

【解決手段】  $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とが含有された蛍光体結着用ガラス組成物であって、 $\text{SiO}_2$ が70mol%以下、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が30mol%以下、 $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ との合計が20mol%以上とすることにより、高温な不活性ガス中での変色を抑制して、蛍光ランプの初期光束を改善する効果が得られることができる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 6 8 0 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社